

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ОСАДЧУК Світлана Олексіївна


УДК 620.197.2

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ДАВАЧ ПОЛЯРИЗАЦІЙНОГО ОПОРУ ДЛЯ
ОЦІНЮВАННЯ КОРОЗИВНОСТІ АТМОСФЕРНОГО СЕРЕДОВИЩА**

05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі зварювання газонафтопровідних труб Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України.

Науковий керівник:

кандидат хімічних наук,
Ниркова Людмила Іванівна,
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона
Національної академії наук України,
завідувач відділу зварювання
газонафтопровідних труб

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор,
Чигиринець Олена Едуардівна,
Національний технічний університет
України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського»,
завідувач кафедри фізичної хімії

доктор технічних наук, професор,
Курмакова Ірина Миколаївна,
Національний університет
«Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка,
завідувач кафедри хімії, технологій та фармації

Захист дисертації відбудеться « 3 » лютого 2021 року о 14³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради – Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», 03056, Київ-56, просп. Перемоги, 37, корпус № 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Автореферат розісланий « 23 » грудня 2020 року.

Учений секретар спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент



Мотронюк Т.І.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Понад 80 % металоконструкцій експлуатується в атмосферних умовах, в яких корозійні процеси перебігають в тонких плівках вологи. Швидкість корозії сталі в атмосфері залежно від умов може досягати 0,5 мм/рік, що представляє небезпеку для несучої здатності конструкції з часом. Зазвичай, для захисту від корозії застосовують різні заходи, зокрема, підтримування вологості нижче критичної (70 %) в замкнених об'ємах. Але протикорозійні заходи не завжди в повній мірі гальмують корозійні процеси, тому навіть в умовах захисту від атмосферної корозії необхідно проводити моніторинг корозивності середовища та корозійного стану споруди.

Одним з найпоширеніших методів контролю корозивності атмосфери є масометрія. В цьому випадку зразки-свідки встановлюють на найбільш корозійно-небезпечних ділянках, на яких імовірна конденсація вологи. Після витримання визначений час зразки знімають з експозиції та визначають швидкість, вид і тип корозії та кінетику процесу. Водночас, при швидкостях корозії металу порядку 0,01 мм/рік необхідно витримувати зразки 1000 годин і більше. Тому встановити момент зниження ефективності корозійного захисту з достатньою точністю практично неможливо.

Альтернативою методу масометрії для атмосферних умов є електрохімічні методи контролю, наприклад, метод поляризаційного опору, який дозволяє контролювати електродні процеси, що перебігають з малими швидкостями.

Основним недоліком методу є низька чутливість давачів в умовах утворення тонких плівок. Тому розроблення наукових положень створення конструкцій надійних і чутливих давачів, які дозволять визначати корозивність атмосферного середовища за наявності тонких плівок вологи є актуальною задачею, особливо при оцінюванні корозійного стану сталевих конструкцій тривалої експлуатації в умовах їх захисту від атмосферної корозії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в рамках Комплексної програми наукових досліджень НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («РЕСУРС») за проектом 3.4 «Розроблення методики моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації» (№ держ. реєстрації 0110U005101) у 2010-2012 рр. Проведено натурні випробування розроблених зразків електрохімічних давачів за договорами про науково-технічне співробітництво між ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ТОВ «Компанія Баркор» м. Фастів.

Мета і задачі дослідження. Метою дослідження є створення електрохімічного коповерхневого давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнених об'ємах.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися такі задачі:

- дослідити особливості перебігу корозійних процесів при зміні відносної вологості повітря до критичних значень за різних температур;
- розробити нові конструкційні рішення давачів для визначення швидкості атмосферної корозії методом поляризаційного опору;

- обґрунтувати вибір оптимальних критичних параметрів електродів та кількості електродних пар давача для визначення швидкості атмосферної корозії в умовах вологості, наближеної до критичної, за різних температур;

- оцінити чутливість давача в контрольованих умовах, характерних для замкнутих приміщень;

- розробити методику моніторингу захисту від атмосферної корозії, в якій сформулювати вимоги до давачів та вимірювального блоку; розробити методику та алгоритм визначення швидкості атмосферної корозії на найбільш небезпечних ділянках металоконструкції, а також схему моніторингу;

- впровадити давачі та методику моніторингу для практичного застосування в системі контролю захисту металоконструкцій від атмосферної корозії.

Об'єкт дослідження – електрохімічний коповерхневий давач поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутих об'ємах.

Предмет дослідження – удосконалення конструкції електрохімічного коповерхневого давача для адекватності оцінювання корозивності атмосферного середовища відносно металоконструкцій тривалої експлуатації в умовах зміни відносної вологості та температури.

Методи дослідження. У роботі використовували методи: стандартні – масометрії, поляризаційного опору, поляризаційних кривих, графічно-аналітичні, оптичної мікроскопії, візуальне оцінювання ураження поверхні; спеціально розроблені методики для визначення товщини тонкої плівки та корозійного стану сталевих поверхні під захисним покривом.

Наукова новизна отриманих результатів:

- доведено, що анодний нахил Тафеля (b_a) в умовах дифузійного контролю мало залежить від товщини плівки електроліту. Це дозволяє застосовувати константу методу поляризаційного опору, визначену для об'єму електроліту, і не впливає на похибку методу при вимірюваннях в умовах атмосфери;

- теоретично обґрунтовано конструкцію електрохімічної комірки, що дозволило створити конструкцію електрохімічного коповерхневого багатовиелектродного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітря. Встановлено, що підвищення чутливості давача досягається зменшенням сумарного опору електрохімічної комірки не тільки внаслідок зменшення співвідношення товщини електроізолюючого прошарку до ширини електродів (критичних параметрів), але і збільшення кількості паралельно розташованих електродних пар. Це підвищує точність визначення швидкості корозії;

- показано, що підвищення чутливості давача досягається шляхом монтажу електродних пар на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі. Це дозволяє знизити температурну інерційність давача і достовірніше оцінити корозійний стан металоконструкції на локальних корозійно-небезпечних ділянках внаслідок відтворення температури металоконструкції;

- метод поляризаційного опору адаптовано для оцінювання корозивності атмосферного (повітряного) середовища та корозійного стану металоконструкції на корозійно-небезпечних ділянках в умовах зміни відносної вологості від (98 ± 2) до (75 ± 2) % (наближеної до критичної) та температур від (23 ± 2) до (70 ± 2) °C.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено нові конструкції електрохімічних коповерхневих давачів (однопарний та чотирипарний) для моніторингу ефективності захисту від атмосферної корозії: однопарний давач є чутливим в умовах утворення суцільних фазових плівок за вологості повітря близько 100 %, чотирипарний – в умовах утворення фазових та адсорбційних плівок вологи, коли вологість повітря наближена до критичної – 75 %. Діапазон вимірювання швидкості атмосферної корозії – від 10^{-5} до 0,5 мм/рік.

Чотирипарний давач верифіковано (перевірено) в ДП «Укрметртестстандарт», що підтверджено відповідним протоколом.

Запропонована методика моніторингу, призначена для оцінювання корозійного стану металоконструкцій та корозивності атмосфери в реальному часі на об'єктах тривалої експлуатації.

Давачі та методика впроваджені на складі хімічних речовин ТОВ «Компанія Баркор» у м. Фастові для оцінювання корозивності повітря в замкнутому приміщенні (об'ємі), що підтверджено актами.

Результати роботи будуть також корисними для моніторингу захисту особливо відповідальних металоконструкцій: споруда НБК «Укриття» на Чорнобильській АЕС, сховища для зберігання контейнерів для радіоактивних відходів під захисним покривом, сухі відсіки космічних ракет, мостові переходи, скульптура «Батьківщина-Мати» у м. Києві, тепличні господарства тощо.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем самостійно проведено огляд літератури за темою дисертації, розроблено програму та виконано комплекс експериментальних досліджень особливостей атмосферної корозії металевих конструкцій з вуглецевої сталі, в тому числі в замкнутих об'ємах. Запропоновано методичний підхід до розроблення електрохімічних давачів, чутливих в умовах відносної вологості повітря 75 та 100 % і різних температур, що дозволило створити конструкцію електрохімічного коповерхневого багатоелектродного давача поляризаційного опору. Розвинута ідея Полякова С.Г. щодо створення коповерхневого давача та запатентовані нові моделі давачів однопарного та чотирипарного (багатоелектродного), розроблена та відпрацьована технологія їх виготовлення.

У співпраці з колективом групи корозії відділу зварювання газонафтопровідних труб Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона виготовлені та випробувані лабораторні зразки давачів. Багатоелектродні давачі впроваджені в ТОВ «Компанія Баркор». Запропоновано спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом в атмосферному повітряному середовищі, узагальнені експериментальні дані, оформлені результати роботи у вигляді статей, патентів, матеріалів конференцій. Розроблено методику моніторингу ефективності захисту від атмосферної корозії об'єктів тривалої експлуатації в замкнутих об'ємах за допомогою багатоелектродних давачів.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи пройшли апробацію на міжнародних конференціях-виставках «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» у м. Львові (2012 р., 2014 р.), семінарах за результатами робіт за темою у ФМІ ім. Г.В. Карпенка (м. Львів) в листопаді-грудні 2010-2012 рр., VIII Міжнародному симпозіумі з фундаментальних та прикладних

проблем науки у м. Непряхино Челябінської обл., Російська Федерація (10-12 вересня 2013 р.), Міжнародній науковій конференції молодих вчених, аспірантів та студентів «ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry – 1st ISE Regional Student Meeting in Ukraine» у м. Києві (19 травня 2016 р.), внутрішніх семінарах відділу ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Проведено навчання спеціалістів ЧАЕС «Корозійний моніторинг несучих конструкцій арки НБК» 23.11.2018 р.

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 12 робіт, серед яких 5 статей у наукових фахових виданнях (4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз), 3 патенти на корисну модель, 4 матеріали конференцій.

Структура дисертації. Загальний обсяг дисертації 221 сторінок друкованого тексту, в тому числі, основного тексту 119 сторінок, 62 рисунків, 20 таблиць. Робота містить зміст, вступ, 6 розділів, висновки, список використаних джерел, 6 додатків на 37 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведена загальна оцінка проблеми, обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та задачі, визначені об'єкт і предмет дослідження, охарактеризовані наукова новизна та практичне значення, особистий внесок здобувача, наведені відомості щодо апробації отриманих результатів та їх публікації.

У першому розділі дисертації представлений критичний аналіз літературних даних щодо особливостей атмосферної корозії та методичних підходів до її оцінювання, наведено класифікацію атмосфер, чинники, які впливають на швидкість корозії в атмосферних умовах. В роботах В. Вернона, І.Л. Розенфельда, Ю.М. Михайловського, М.П. Жука та інших показано, що основним чинником атмосферної корозії є вода, атмосферна корозія протікає у тонких плівках вологи за електрохімічним механізмом. Відмічено, що при відносній вологості повітря близько 70 %, яка є критичною, починається конденсація вологи та утворюються адсорбційні плівки; за вологості близько 100 % в умовах конденсації або опадів – фазові. Швидкість атмосферної корозії металів залежить від тривалості зволоження поверхні, провідності тонкого шару електроліту, температурного режиму, циклічності процесу «зволоження-висихання», присутності твердих частинок. Умови експлуатації у замкнутих об'ємах та на відкритому повітрі суттєво відрізняються тим, що волога в замкнутому об'ємі (приміщенні) випаровується повільніше, ніж на відкритому повітрі, і довше затримується на поверхні.

Аналіз моделей та принципів дії давачів провідних виробників світу показав, що для контролю корозивності промислової атмосфери, в основному, використовують давачі поляризаційного опору (двох-, три- і багатоелектродні) та резистивні. Мінімальні швидкості корозії, які здатні вимірювати ці давачі, близько $5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік. Однак такі давачі не адаптовані для вимірювання швидкості корозії в умовах пониженої вологості, наявності різниці температур між металевою конструкцією та повітрям. Застосування електрохімічних методів корозійного моніторингу для спостереження за тонкоплівковою корозією ускладнено внаслідок високого омичного опору електроліту, оскільки омична складова стає близькою за порядком величини до поляризаційної. У роботах В.О. Кузнецова, С.Г. Полякова,

Ю.С. Герасименка запропоновано коповерхневий давач поляризаційного опору та показано, що для підвищення його чутливості треба дотримуватися співвідношення між шириною електрода q та товщиною електроізолюючого прошарку P : $p_{\text{крит.}} \approx 0,1q_{\text{крит.}}$. Це дозволяє вимірювати швидкість корозії з похибкою менше ніж 10 % практично в будь-яких умовах тонкоплівкової корозії.

Однак, не було з'ясовано питання щодо впливу кількості електродних пар на чутливість давача, в яких межах кількості електродних пар може змінюватися ширина самого електрода та електроізолюючого прошарку без зміни чутливості давача. Висновки, зроблені вченими, не були підтверджені в умовах захисту від атмосферної корозії.

На основі проведеного аналізу літературних джерел обґрунтовано вибір напряму досліджень – розроблення електрохімічного коповерхневого давача (далі – давач) для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутах об'ємах.

У другому розділі розглянуто вибір об'єктів та наведено методики досліджень. Визначення швидкості корозії методом масометрії виконували за стандартними методиками. Вимірювання швидкості корозії v_k методом поляризаційного опору проводили за допомогою корозиметра універсального УИСК-101 та обчислювали за формулою:

$$v_k = \frac{2B}{S} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E}, \quad (1)$$

де B – константа давача швидкості корозії, що дорівнює $332 \text{ (Ом} \cdot \text{см}^2) \cdot \text{мм/рік}$;

ΔI – струм, що протікає між електродами давача за поляризації напругою $0,01 \text{ В}$, A ;

S – площа поверхні одного з електродів давача, см^2 ;

ΔE – різниця потенціалів, що подається на електроди давача, рівна $0,01 \text{ В}$.

Для дослідження методом масометрії зразки виготовляли з вуглецевих сталей 08кп та Ст3. Зняття поляризаційних кривих проводили на зразках сталі Ст3 за кімнатної температури в розчині 3 % NaCl в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки $5 \cdot 10^{-4} \text{ В/с}$.

Для виготовлення давачів атмосферної корозії використовували вуглецеву сталь Ст3. Геометричні розміри та характеристики складових елементів конструкції давачів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Геометричні розміри та характеристики складових елементів давачів

Модель давача	Кількість, шт		Розміри електродів, мм			Товщина електроізолюючого прошарку p , мм
	електродів	електродних пар	довжина, l	ширина, q	товщина, δ	
1	2	1	45	10	5,8	від 0,300 до 0,325
2	2	1	50	10	2	від 0,150 до 0,200
3	4	2	50	2	3	від 0,065 до 0,070
4	8	4	50	3	2	від 0,120 до 0,140

Давачі, за виключенням моделі № 1, виготовлені в рамках цієї роботи за розробленою технологією. Багатоелектродні давачі поляризуються попарно. Ескіз чотирипарного давача, чутливий елемент якого розміщений на теплопровідній анодованій алюмінієвій пластині, наведений на рис. 1. Вимірювання товщини

ізолюючого прошарку між електродами давача виконували методом оптичної мікроскопії. Спеціально розроблені методики, призначені для визначення товщини тонкої плівки вологи і корозійного стану поверхні під захисним покривом.

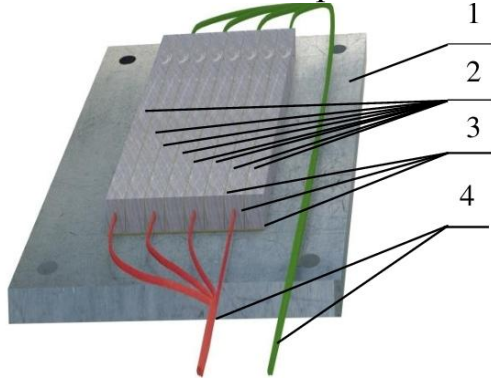


Рис. 1. Ескіз чотирипарного давача: 1 – металева основа; 2 – електроди чутливого елемента давача; 3 – діелектричний прошарок; 4 – струмовідвід.

Корозійні дослідження проводили в лабораторних та виробничих умовах. В лабораторних – досліджували чутливість давачів при моделюванні впливу відносної вологості (далі – вологості) і температури повітря, градієнта температур між металевою поверхнею та оточуючим повітрям, конструкційних особливостей споруди, у виробничих – оцінювали корозивність атмосфери за допомогою розроблених давачів.

У третьому розділі представлено результати лабораторних досліджень особливостей атмосферної корозії вуглецевої сталі.

Методом поляризаційних кривих, отриманих на сталі Ст3 в 3 % NaCl, показано, що при моделюванні вологості та мокрої корозії зануренням зразків на глибину від близько 0 до 10 мм (рис. 2) контролюючою стадією процесу є дифузія кисню до поверхні металу, рис. 3.

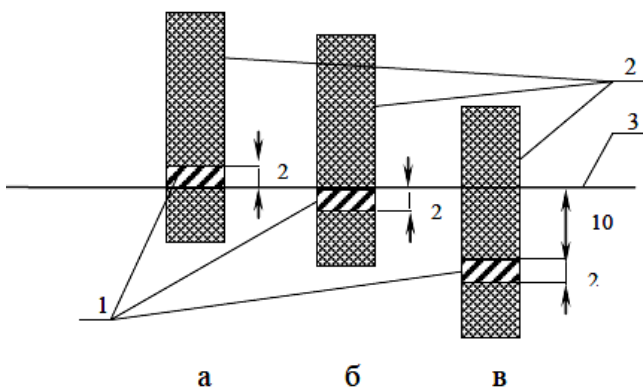


Рис. 2. Схема занурення зразка у розчин 3 % NaCl: а – до нижньої границі робочої поверхні; б – до верхньої границі робочої поверхні; в – на 10 мм вище верхньої границі робочої поверхні; 1 – робоча поверхня; 2 – ізольована поверхня; 3 – рівень розчину.

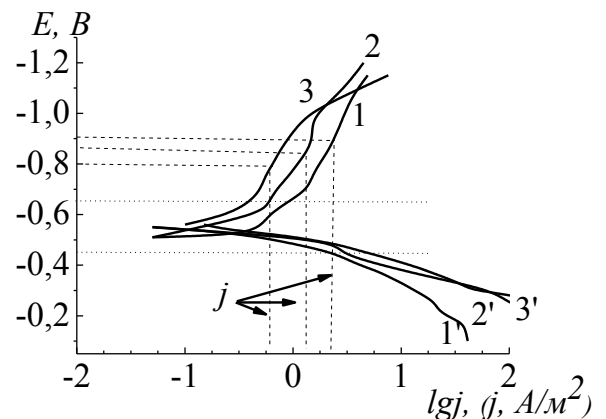


Рис. 3. Катодні (1-3) та анодні (1'-3') криві, зняті у 3 % NaCl на сталі Ст3 з різною глибиною занурення зразка: 1, 1' – близько 0 мм; 2, 2' – 2 мм; 3, 3' – 10 мм.

На підставі визначення швидкості часткових електродних реакцій залежно від глибини занурення зразка швидкість корозії оцінено за значеннями граничних струмів відновлення кисню. З'ясовано, що швидкість відновлення кисню змінюється від 0,5 до 2,0 А/м² (рис. 3), тобто ефективними можуть бути методи, що дозволяють визначати швидкість корозії менше ніж 2,0 А/м². Показано, що швидкість контролюючої стадії значною мірою залежить від товщини плівки вологи на поверхні. Тому в подальшому досліджували товщину плівки, яка може утворитися в атмосферних умовах за різних вологостей і температур.

Анодні нахили Тафеля (b_a), які використовують для обчислення константи методу поляризаційного опору, визначені для об'єму розчину (від 0,050 до 0,054 В) і шарів вологи різної товщини на поверхні сталі Ст3 (від 0,048 до 0,049 В) відрізняються незначно. Це мало впливає на константу методу поляризаційного опору за цих умов (від 0,021 до 0,023 В) і дає можливість її застосування як для об'єму електроліту, так і для тонкоплівкової корозії.

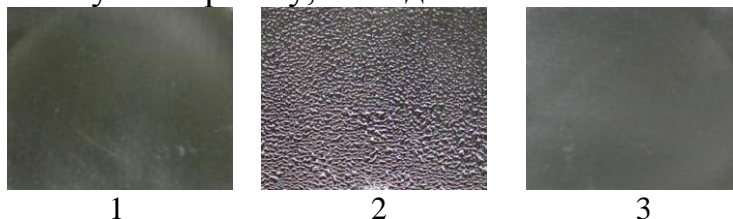


Рис. 4. Зовнішній вигляд поверхні зразка вуглецевої сталі за вологості повітря 100 та 75 %:

1 – за температури 24 °С та вологості 100 %; 2 – за температури від 40 до 70 °С та вологості 100 %; 3 – за температури від 24 °С до 70 °С та вологості 75 %.

24 до 70 °С – товщина адсорбційної плівки становила від 0,6 до 2,8 мкм (рис. 4).

Методом масометрії отримано залежність товщини плівки, яка утворилася на зразках зі сталі в контрольованих умовах за вологості 100 і 75 %, від температури. Відмічено, що закономірності зміни її товщини з ростом температури є схожими як для 100 % так і 75 % – максимальна товщина досягається за критичних температур близько 50 °С, але при зниженні вологості повітря від 100 до 75 % товщина плівки зменшується в десятки разів (рис. 5).

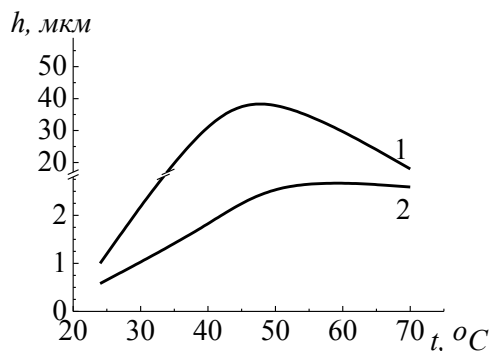


Рис. 5. Залежність товщини плівки вологи, що утворилася на зразках зі сталі 08кп, від температури: 1 – вологість 100 %; 2 – вологість 75 %.

40 до 75 % корозійних уражень візуально не спостерігалось. При вологості 100 % на поверхні з'являлися одиничні точки продуктів корозії, утворення яких може бути пов'язано з конденсацією вологи на поверхні зразків та перебігом процесу корозії під дрібнодисперсними краплями води.

Під час досліджень впливу вологості повітря за різних температур на корозію вуглецевої сталі отримати числові значення швидкості корозії методом масометрії за температур від 24 до 70 °С та вологості 75 % виявилось неможливим внаслідок того, що зміна маси зразків була співрозмірною з похибкою зважування. Тому для отримання показників щодо корозії сталі за цих умов оцінювали ступінь ураження

Встановлено, що за вологості 100 % на поверхні металу впродовж 20 хвилин утворюються тонкі плівки: за температури 24 °С – адсорбційна товщиною від 0,6 до 3,0 мкм; при підвищенні температури до 40-70 °С – фазові, товщиною від 17 до 45 мкм. За вологості 75 % в інтервалі температур від



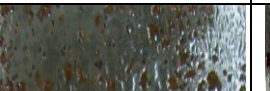
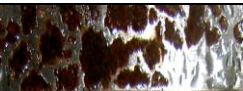
Встановлено також, що товщина плівки вологи, яка адсорбувалася на поверхні зразків вуглецевої сталі, після занурення у дистильовану воду на 5 хвилин за кімнатної температури становила від 7 до 15 мкм. Це корелює із значеннями, отриманими за умов 100 % вологості повітря.

За результатами дослідження впливу вологості повітря при кімнатній температурі впродовж 170 годин на корозію горизонтально розташованих зразків встановлено, що за вологості від

поверхні корозією згідно з ГОСТ 9.908. За вологості 100 % та температур від 24 до 70 °С ступінь ураження становив від 0 до 80 %, табл. 2. За вологості 75 % в такому самому діапазоні температур корозійних уражень на поверхні зразків візуально не спостерігалось, а ступінь ураження дорівнював нулю.

Таблиця 2

Результати досліджень корозії горизонтально розташованих зразків сталі Ст3 за вологості 100 % та різних температур

Температура досліджень, °С	24	40	50	70
Зовнішній вигляд (вологість 100 %)				
Ступінь ураження поверхні, %	0	30	40	80
Швидкість корозії, мм/рік	0,005	0,059	0,076	0,302

Таким чином, внаслідок неможливості застосування методу масометрії для контролю корозійного процесу при вологості, наближеній до критичної (70 %), потрібні альтернативні методи, придатні для визначення малих швидкостей корозії, що характерні для корозійних процесів з дифузійним контролем в тонких плівках вологи. Таким методом вибрано метод поляризаційного опору.

Четвертий розділ присвячено розробленню електрохімічних коповерхневих давачів поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища, встановленню сфери їх застосування.

Методичний підхід до розроблення нових конструкцій давачів, чутливих в умовах утворення фазових і адсорбційних плівок, заснований на більш ретельному вивченні відповідних параметрів. Для цього необхідно було зменшити температурну інерційність чутливого елементу для відтворення температури поверхні металоконструкції в корозійно-небезпечних місцях, встановити оптимальну відстань між електродами, співвідношення площ електродів та міжелектродної поверхні, кількість електродних пар.

На першому етапі було досліджено вплив товщини електроізолюючого прошарку, товщини електродів на чутливість давачів до впливу зміни температури навколишнього середовища. Зменшення товщини електроізолюючого прошарку (до значень, які наближені до товщини плівки вологи), зменшення товщини електродів втричі і їх кріплення на пластині з теплопровідного матеріалу дозволило підвищити чутливість давача при утворенні фазових плівок вологи завдяки мінімізації температурної інерційності давача при розміщенні його на металоконструкції (модель № 2), табл. 3.

На другому етапі для підвищення чутливості давача в адсорбційних плівках, було зменшено ширину електродів в 3-5 разів, збільшено кількість електродних пар спочатку вдвічі (модель № 3), а потім і до 4 (модель № 4), що зменшило віддалення від ізолюючого прошарку ділянок електродів з вимірювань та збільшило ефективну площу робочої поверхні. Характеристика досліджуваних давачів наведена в табл. 3.

Таблиця 3

Характеристика давачів

Модель давача	Кількість електродних пар, шт	Максимальна товщина електроізолюючого прошарку p , мм	Співвідношення p/q	Площа чутливого елемента S_1 , см^2	Площа електроізолюючого прошарку S_2 , см^2	Співвідношення S_1/S_2
1	1	0,33	0,033	9,0	0,15	61
2	1	0,20	0,020	5,0	0,10	50
3	2	0,07	0,035	2,0	0,11	19
4	4	0,14	0,047	6,0	0,49	12

Вплив температури на чутливість давачів досліджували в контрольованих умовах за 100 % вологості, за яких утворювалися фазові та адсорбційні шари води. Показано, що значення швидкості корозії, отримані за допомогою чотирипарного давача найбільш близькі до величин, отриманих методом масометрії, що підтверджує достовірність результатів, рис. 6.

v_K , мм/рік

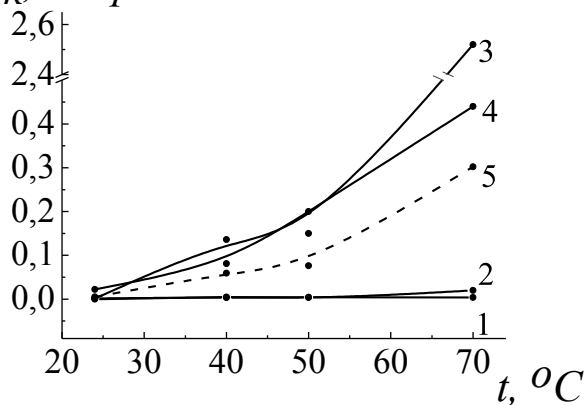


Рис. 6. Залежність швидкості корозії вуглецевої сталі, визначена методами масометрії та поляризаційного опору за допомогою давачів різних моделей, від температури, за вологості 100 %: 1 – модель № 1 (1 пара); 2 – модель № 2 (1 пара); 3 – модель № 3 (2 пари); 4 – модель № 4 (4 пари); 5 – метод масометрії.

прошарку. Це призводить до збільшення ефективної площі чутливого елемента і, як наслідок, меншої похибки у визначенні швидкості корозії.

Для встановлення оптимальної кількості електродних пар на теплопровідній основі, що технічно можливо забезпечити, досліджено форму відбитків поверхні чутливого елемента давача на папері, розташованому на гумовій підложці, отриманих з різною силою натискання (рис. 8, а). У такий спосіб була змодельована площа поверхні контакту чутливого елемента (пакету електродів з чотирьох та восьми пар) з основою, рис. 8, б. При моделюванні враховано, що конструктивною особливістю давача є можливість повного контакту з основою однієї пари електродів.

При збільшенні кількості електродних пар давача від 1 до 2 співвідношення p/q збільшується в 1,75 раз, а від 2 до 4 – в 1,3. При цьому швидкість корозії, визначена за допомогою однопарного давача за 100 % вологості та температур від 24 до 70 $^{\circ}\text{C}$, мало змінювалася, рис. 6.

Співвідношення сумарної площі електродів і електроізолюючого шару S_1/S_2 становить для конструкцій однопарних давачів 61 (модель № 1) та 50 (модель № 2), для двопарного і чотирипарного – 19 (модель № 3) і 12 (модель № 4), відповідно (табл. 3, рис. 7).

З вище наведеного випливає, що чим менше співвідношення площ S_1/S_2 , тим вище імовірність електролітичного контакту між електродами давача внаслідок перекривання тонкими шарами або краплями сконденсованої води ізолюючого

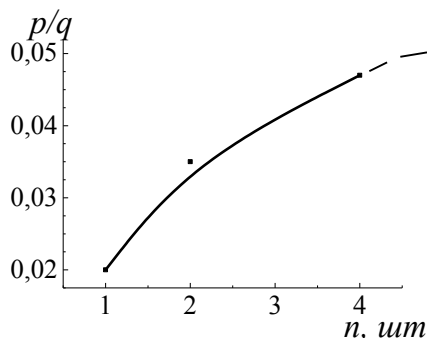


Рис. 7. Залежність співвідношення критичних параметрів від кількості електродних пар давача.

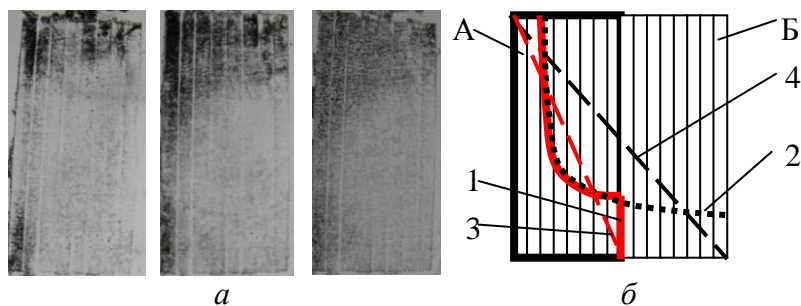


Рис. 8. Фото відбитків чотирипарного давача (а) та модель поверхні щільного контакту пакету з чотирьох (А) і восьми (Б) пар електродів (б): 1, 2 – площа під кривими А та Б, відповідно.

Виявлено, що похибками вимірювання при збільшенні кількості електродних пар від однієї до восьми, окрім наведених вище, є: зниження частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елементу (пакету електродів) з алюмінієвою основою внаслідок збільшення площі робочої поверхні електродів та зменшення площі щільного контакту з алюмінієвою теплопровідною основою. Тому вважали, що конструкція давача з чотирма електродними парами є оптимальною і забезпечить визначення швидкості корозії в тонких плівках в умовах зниження вологості до значень, наближених до критичних, із заданою точністю.

Зважаючи на те, що атмосферна корозія за цих умов відбувається за електрохімічним механізмом з кисневою деполаризацією, отримані дані дозволяють зробити припущення щодо механізму атмосферної корозії.

При застосуванні багатоелектродних систем, в яких електроди розташовують по чергові, гідроксид-іони OH^- , які утворилися на катоді переміщуються в двох протилежних напрямках до поруч розташованих анодів. А іони водню можуть досягти катодів швидше, ніж у двохелектродній системі, оскільки в багатоелектродній системі відстані малі, що призводить до усереднення умов як на катодній, так і на анодній поверхнях, усереднення стану поверхні і, як наслідок, в однаковій мірі може гальмуватися і анодний, і катодний процеси. У цьому випадку швидкість анодного процесу буде визначатися дифузійною швидкістю іонів металу в плівках, а швидкість катодного процесу – дифузійною швидкістю молекул кисню через плівку. Згодом такий характер зміни струму давача майже не змінює природу контролюючого процесу, тобто застосування багатоелектродної системи мало впливатиме на струм корозії через зміну механізму контролюючого електродного процесу. Підвищення електропровідності тонкої плівки з часом внаслідок зміни концентрації розчинних речовин в ній сприятиме зменшенню опору електрохімічної комірки та підвищенню чутливості давача.

Вплив вологості 100 та 75 % за різних температур на чутливість чотирипарного давача в контрольованих атмосферних умовах наведено на рис. 9 та 10. За умов вологості 100 % та температур 40, 50, 70 °С на поверхні давачів утворювався нерівномірний фазовий шар, внаслідок чого корозія перебігала найбільш інтенсивно під краплями вологи (рис. 9, а) на відміну від умов за температури 24 °С, коли формувалися адсорбційні плівки. При зменшенні вологості

від 100 до 75 % на поверхні металу утворювалася адсорбційна плівка (рис. 9, б), і швидкість корозії була низькою.

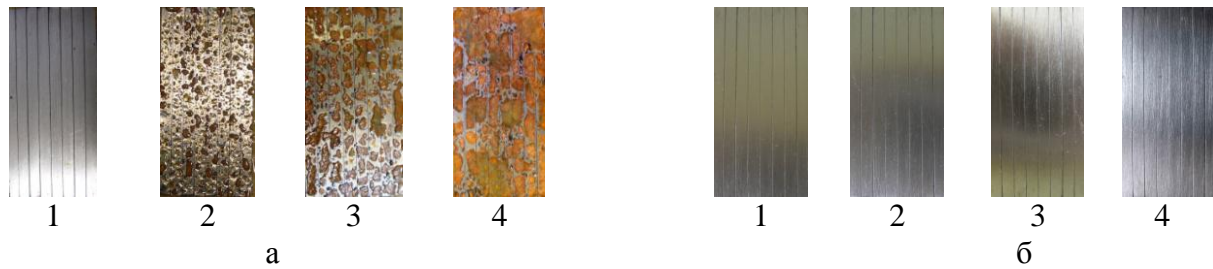


Рис. 9. Зовнішній вигляд поверхні чотирипарного давача після вимірювання швидкості корозії за умов вологості 100 % (а) та 75 % (б) і температур: 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Максимальна швидкість корозії при зниженні вологості повітря зменшилася майже на три порядки від 0,44 мм/рік за умов вологості 100 % (рис. 10, а, табл. 4) до $1,7 \cdot 10^{-4}$ мм/рік за вологості 75 % (рис. 10, б, табл. 4).

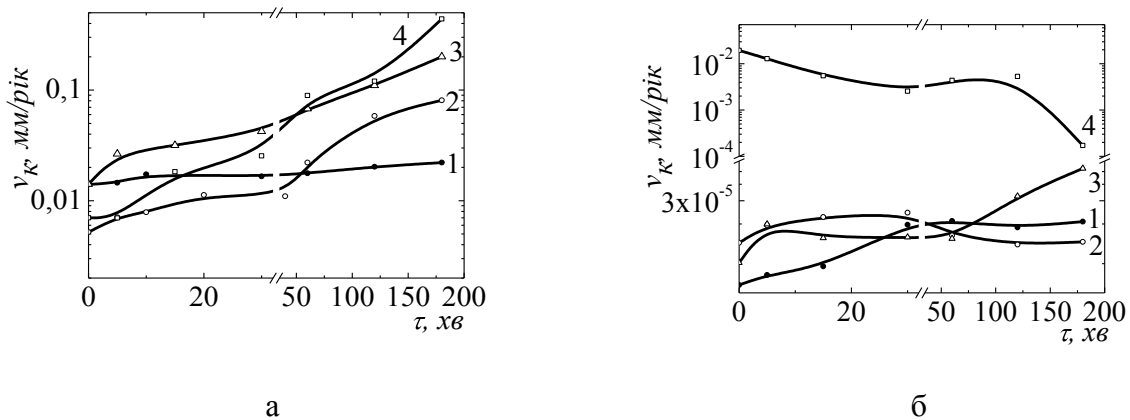


Рис. 10. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі в часі, визначена за допомогою чотирипарного давача, за умов вологості 100 % (а) та 75 % (б) і температур: 1 – 24 °C; 2 – 40 °C; 3 – 50 °C; 4 – 70 °C.

Таблиця 4

Швидкість корозії вуглецевої сталі, визначена за допомогою чотирипарного давача в умовах, в яких змодельовані можливі випадки утримування вологи

Умови конденсації вологи	Вологість, %	Швидкість корозії, мм/рік за температур, °C			
		24	40	50	70
Неохолоджувана поверхня	100	0,022	0,081	0,20	0,44
Неохолоджувана поверхня	75	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$
Охолоджувана поверхня	75	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,92 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$
Охолоджувана поверхня, щілина 6 мм	75	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$2,32 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$

Таким чином, встановлено, що оптимальною конструкцією давача для моніторингу захисту від атмосферної корозії при зниженні вологості до 75 % в інтервалі температур від 24 до 70 °C є чотирипарний давач, чутливий елемент якого виготовляється із матеріалу, аналогічного матеріалу металевої конструкції і розміщений на теплопровідній основі з анодованого алюмінію. Розроблений багатеелектродний давач, на відміну від існуючих на світовому ринку, є чутливим не тільки в умовах утворення фазових шарів, але й на початковій стадії конденсації вологи, коли утворюється лише адсорбційна плівка. Значення швидкості корозії в цих умовах змінюються від $2,08 \cdot 10^{-5}$ до 0,44 мм/рік. Виміряні струми, які

відповідають таким швидкостям корозії, знаходяться в границях від 10^{-9} до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А. Це дало можливість сформулювати вимоги до параметрів вимірювального блоку.

Відносна похибка при визначенні швидкості корозії не перевищувала 20 %, тому отримані дані можна вважати достовірними. Зниженню похибки методу сприятиме удосконалення конструкції давачів, підвищення гідрофільності ізолюючого прошарку між електродами або гідрофілізація його відкритої поверхні, а також підвищення теплопровідності прошарку між чутливим елементом та алюмінієвою основою.

Проведено оцінювання технічних характеристик розробленої конструкції давача в ДП «Укрметртестстандарт», що підтверджено протоколом.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу температури та вологості оточуючого повітря, температури основи, конструкційних особливостей, захисного покриття на чутливість чотирипарного давача.

В контрольованих умовах були змодельовані найбільш сприятливі умови для затримування вологи: поверхні, на яких має місце градієнт температур між поверхнею виробу та повітрям, внаслідок чого імовірна конденсація вологи (охладжувана поверхня), щілини різної ширини.

На охолоджуваній поверхні за вологості 100 % основні корозійні закономірності були такими самими, як на неохолоджуваній: конденсація вологи, а отже, й прискорення корозії, починалося вже за температури 40°C та вище (рис. 11, а), але максимальні досягнуті значення швидкості корозії були нижчими на порядок (рис. 12, а, табл. 4).

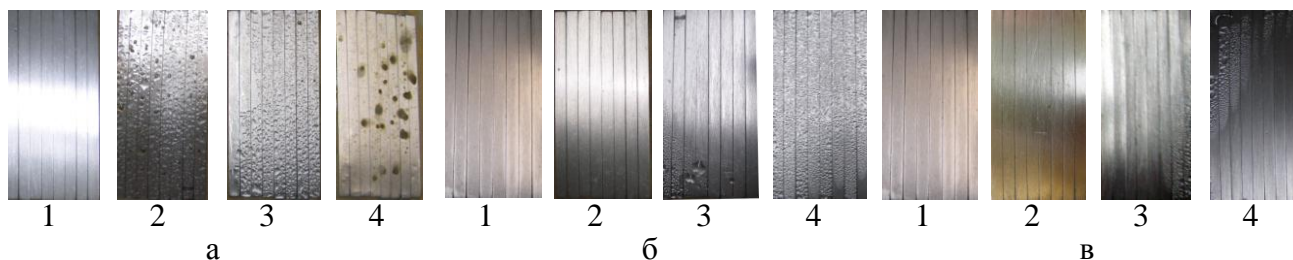


Рис. 11. Зовнішній вигляд поверхні давача, розташованого на охолоджуваній поверхні, після вимірювання швидкості корозії за вологості 100 % (а), 75 % (б), та за вологості 75 % в щілині шириною 6 мм (в) за температур: 1 – 24°C ; 2 – 40°C ; 3 – 50°C ; 4 – 70°C .

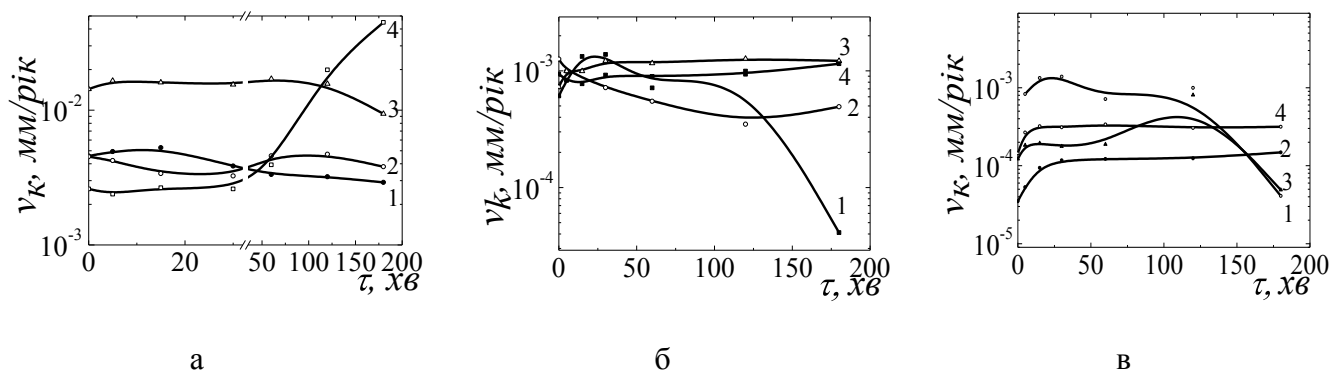


Рис. 12. Зміна швидкості корозії вуглецевої сталі в часі, визначена за допомогою чотирипарного давача, розташованого на охолоджуваній поверхні, за вологості 100 % (а), 75 % (б) та за вологості 75 % в щілині шириною 6 мм (в) і температур: 1 – 24°C ; 2 – 40°C ; 3 – 50°C ; 4 – 70°C .

При зниженні вологості від 100 до 75 % крапельна конденсація починалася за температури 50 °С (рис. 11, б), в той час, як на неохолоджуваній – крапельної конденсації не відмічалася зовсім (рис. 9, б). В умовах конденсації вологи спостерігалася підвищення швидкості корозії: максимальні значення зросли на порядок – від $1,7 \cdot 10^{-4}$ до $1,2 \cdot 10^{-3}$ мм/рік (рис. 11, б, табл. 4). За вологості 75 % в щілині плівка вологи була менш тонкою ніж у попередньому випадку (рис. 10, б), а крапельна конденсація – локальною (рис. 10, в), тому й максимальні значення швидкості корозії були менші (рис. 11, в, табл. 4), ніж на неохолоджуваній поверхні без щілини. За вологості 75 % та температур понад 50 °С, коли утворювалися сприятливі умови для конденсації вологи, швидкість корозії одразу зроста в декілька разів – $4,92 \cdot 10^{-4}$ мм/рік за 40 °С та $1,22 \cdot 10^{-3}$ мм/рік за 50 °С, табл. 4.

Зміна температури поверхні давача, розташованого на неохолоджуваній

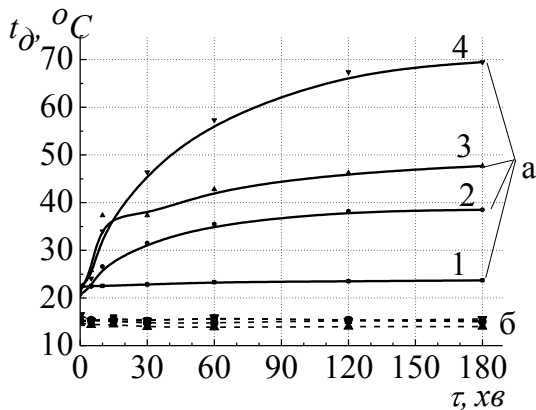


Рис. 13. Зміна температури поверхні давача, розташованого на неохолоджуваній (а) та охолоджуваній (б) поверхні, в часі за вологості 100 % та за температур: 1 – 24 °С; 2 – 40 °С; 3 – 50 °С; 4 – 70 °С.

та охолоджуваній поверхнях, в часі за вологості 100 % і різних температур повітря наведена на рис. 13. З аналізу рисунку видно, що температура давача, розташованого на неохолоджуваній поверхні, на відміну від охолоджуваної, тільки через 15-30 хвилин досягає температури оточуючого повітря 40-50 °С (криві 3-4), і процес корозії стабілізується. На охолоджуваній поверхні температура поверхні давача не змінюється. Внаслідок градієнту температур між повітрям і поверхнею давача (рис. 13, б) фазова плівка утворюється практично одразу (рис. 11, а).

Для вивчення перспектив можливого розширення сфери застосування нової конструкції давача досліджено вплив захисного епоксидного покриття на його чутливість. Встановлено, що під час корозійних досліджень під впливом підвищеної вологості (близько 100 %) та температури 40 °С протягом 240 годин швидкість корозії вуглецевої сталі під захисним епоксидним покритвом товщиною від 155 до 185 мкм через 24 години становила від $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $9,5 \cdot 10^{-4}$ мм/рік, через 240 годин збільшилася в декілька разів – від $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $9,5 \cdot 10^{-3}$ мм/рік. Це підтверджує зміна зовнішнього вигляду покриття та поверхні давача після видалення покриття (рис. 14). Оцінена за п'ятибальною шкалою, розробленою на основі ГОСТ 9.502, корозійна стійкість сталі під покритвом відповідає ступеню «дуже стійкий» (швидкість корозії від 0,001 до 0,01 мм/рік включно). Проведені корозійні дослідження дозволили запропонувати спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покритвом, який відрізняється тим, що корозійний стан металевої конструкції на найбільш небезпечних ділянках в умовах її захисту оцінюють шляхом вимірювання миттєвої швидкості корозії без видалення захисного покриття.



Рис. 14. Зовнішній вигляд чотирипарного давача: 1 – у вихідному стані; 2 – у вихідному стані з покритвом; 3 – після витримування в камері вологи з покритвом; 4 – після витримування в камері вологи та видалення захисного покритву.

Ефективність роботи багатоелектродних давачів досліджували у виробничих умовах на складі хімічних речовин ТОВ «Компанія Баркор» у м. Фастів. Під час спостереження протягом 8 місяців температура повітря змінювалася від 13 до 28 °С, вологість – від 47 до 80 %. Зовнішній вигляд багатоелектродних давачів в процесі експонування наведено на рис. 15. Температура давача практично у всіх випадках була на 1-2 °С нижчою ніж температура оточуючого повітря.

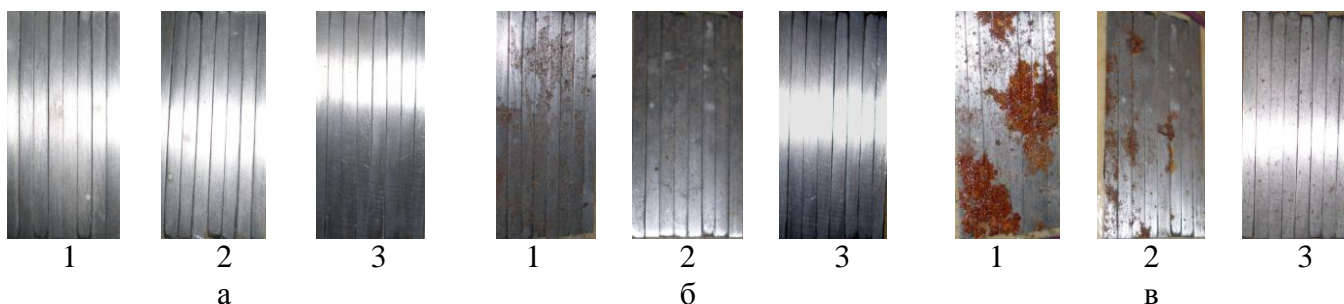


Рис. 15. Зовнішній вигляд чотирипарних давачів у вихідному стані (а) та після експонування у виробничих умовах протягом 36 діб (б) і 130 діб (в) при розташуванні давачів:

1 – горизонтально без провітрювання; 2 – горизонтально з провітрюванням; 3 – під кутом 60°.

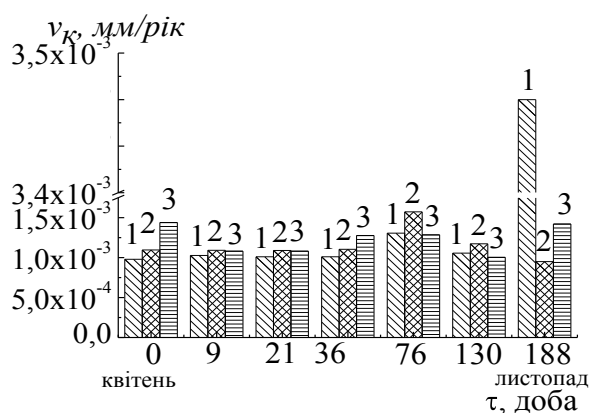


Рис. 16. Зміна корозивності атмосферного повітря в місцях контролю елементів конструкції з вуглецевої сталі складського приміщення ТОВ «Компанія Баркор» протягом 8 місяців за допомогою чотирипарних давачів, розташованих: 1 – горизонтально без провітрювання; 2 – горизонтально з провітрюванням; 3 – під кутом 60°.

Показано, що корозивність середовища відносно вуглецевої сталі змінилася від $8,1 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм/рік (рис. 16). За п'ятибальною шкалою середовище оцінено як «дуже інертне» відносно вуглецевої сталі (від 0,001 до 0,01 мм/рік). Швидкість корозії, оцінена методом масометрії змінилася від $6,5 \cdot 10^{-4}$ до $4,3 \cdot 10^{-3}$ мм/рік. Таким чином, отримані результати швидкості корозії методом поляризаційного опору задовільно корелюють з даними методу масометрії (різниця максимальних значень в межах 20 %).

На основі отриманих результатів дослідження в лабораторних та виробничих умовах запропоновано методику вимірювання швидкості атмосферної корозії на найбільш небезпечних ділянках металевих конструкцій об'єктів тривалої експлуатації за допомогою багатоелектродних давачів, яка увійшла в методику моніторингу захисту.

Шостий розділ присвячений розробленню методики моніторингу захисту від атмосферної корозії.

В цій роботі запропоновано проведення моніторингу металоконструкцій в корозійно-небезпечних місцях із застосуванням розроблених давачів поляризаційного опору, за допомогою яких можна вимірювати миттєву швидкість корозії в атмосфері з різною вологістю, зокрема наближеною до критичної, а також за різних температур. Особливістю конструкції давачів є те, що вони виконані на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі, і тому чутливі до зміни температури поверхні на різних ділянках металевої конструкції. В алгоритмі вимірювання швидкості корозії передбачена позапланова передача даних на блок накопичення інформації про виникнення небезпечної корозійної ситуації, тобто при перевищенні швидкості корозії 0,001 мм/рік. Таке порогове значення згідно з ГОСТ 9.502 свідчить про те, що середовище є неактивним, а сталь – дуже стійка, навіть при коливанні вологості.

На основі результатів проведених досліджень (розділи 4, 5) визначені для цих умов основні конструктивні та техніко-експлуатаційні характеристики вимірювального блоку:

- схема передачі сигналу – безпроводна;
- діапазон струмів від $1 \cdot 10^{-9}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А;
- діапазон швидкості корозії – від 10^{-5} до 0,5 мм/рік;
- напруга поляризації плюс $0,010 \pm 0,001$ В протягом 15 с;
- похибка вимірювання не більше 10 %;
- умови експлуатації:
 - температура – від 10 до 50 °С;
 - відносна вологість повітря – від 40 до 90 %.

Методика моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії ґрунтується на розробленні схеми моніторингу і алгоритму проведення вимірювань, формулюванні вимог до системи моніторингу.

Згідно зі схемою моніторингу спочатку проводять попереднє оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції в умовах експлуатації та виявляють корозійні чинники на основі аналізу проектної, виконавчої та експлуатаційної документації; потім – комплекс робіт, які виконують за наступними етапами:

- вибір місць контролю за результатами попереднього оцінювання корозійної небезпеки металевої конструкції, визначення кількості давачів для контролю, встановлення давачів у визначених місцях;
- вимірювання швидкості корозії за розробленим алгоритмом;
- оцінювання корозивності середовища, ступеню небезпеки відносно сталевих конструкцій.

В процесі моніторингу забезпечують встановлення зворотного зв'язку з експлуатуючою організацією, що дозволяє оперативно коригувати технологію захисту металевої конструкції. Запропонована схема окреслює лише загальний план робіт та може коригуватися.

Алгоритм визначення швидкості корозії за допомогою давачів містить такі основні послідовні операції:

- встановлення давачів на корозійно-небезпечних ділянках, приєднання їх до вимірювального блоку, фіксування часу початку роботи;
- вимірювання потенціалу першого електроду давача відносно другого;
- подання напруги поляризації плюс 0,010 В протягом 15 с;
- вимірювання струму, що протікає між електродами та обчислення швидкості корозії за формулою (1) через кожні 0,5 годин;
- передавання всіх вимірних значень струму та швидкості корозії на блок збору інформації з наступним (один раз на місяць) передаванням значень струму та швидкості корозії на ПК (сервер контролю корозії) за програмою обміну інформацією з вимірювальним блоком та записом їх в пам'ять ПК.

В алгоритмі передбачено можливість позачергового отримання інформації з блоку збору інформації на ПК за запитом оператора, передавання всіх значень швидкості корозії, які перевищують 0,001 мм/рік, на ПК.

Впровадження розробленого багатоелектродного давача для контролю корозивності середовища та методики моніторингу на складі хімічних речовин ТОВ «Компанія Баркор», конструкційні елементи якого виготовлені із вуглецевої сталі, підтверджено актами.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу – розроблення чутливого електрохімічного коповерхневого чотирипарного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металоконструкцій в замкнутих об'ємах.

1. Розроблено коповерхневий чотирипарний давач поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища, чутливий за вологості повітря від 100 до 75 % та температур від 24 до 70 °С, що дозволяє вимірювати струми в діапазоні від 10^{-9} до $4,5 \cdot 10^{-4}$ А, а швидкість корозії – від $2,08 \cdot 10^{-5}$ до 0,44 мм/рік. Це розширює сферу застосування методу і адаптує його для атмосферних умов. Давач верифіковано в ДП «Укрметртестстандарт», отримано протокол перевірки працездатності.

2. Теоретично обґрунтовано застосування нової конструкції електрохімічного багатоелектродного (чотирипарного) коповерхневого давача для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітря. Монтаж електродних пар на теплопровідній анодованій алюмінієвій основі дозволяє знизити його температурну інерційність при розміщенні в корозійно-небезпечних місцях на металоконструкції. Збільшення кількості паралельних електродних пар до чотирьох забезпечує чутливість давача не тільки в фазових, а й в адсорбційних плівках вологи внаслідок зниження сумарного опору електрохімічної комірки.

3. Показано, що оптимальна кількість електродних пар давача розробленої конструкції має бути чотири. Подальше збільшення кількості електродних пар недоцільно, оскільки сприятиме зменшенню частки поверхні достатньо щільного контакту чутливого елемента з основою та збільшенню похибки вимірювання. Давач з чотирма електродними парами забезпечить визначення швидкості корозії в тонких плівках із похибкою вимірювання не більше 20 %.

4. Анодні нахили Тафеля b_a , визначені для об'єму нейтрального розчину, становлять від 0,050 до 0,054 В, для тонких плівок – від 0,048 до 0,049 В. Це мало впливає на значення константи метода поляризаційного опору (від 0,021 до 0,023 В) і дозволяє її застосування як для об'єму електроліту, так і для тонкоплівкової корозії.

5. Дослідження особливостей перебігу корозійних процесів в діапазоні температур від 24 до 70 °С при зміні відносної вологості від 100 до 75 % показало, що товщина плівки вологи зменшується від 45 до 0,6 мкм. Максимальна товщина плівки утворюється за температур близько 50 °С. Конденсація вологи, що ініціює корозійний процес, в умовах відносної вологості наближеної до критичної (75 %), відбувається за температури повітря 50 °С і вище на відкритих ділянках та в щілинах шириною від 1 до 6 мм, де існує градієнт температур між поверхнею давача та повітрям.

6. Розроблено, опробовано та впроваджено методику моніторингу захисту металоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії на найбільш корозійно-небезпечних ділянках методом поляризаційного опору за допомогою давача нової конструкції. На основі визначення особливостей зміни товщини плівки вологи, встановлено сферу застосування методики: температура – від (23 ± 2) до (70 ± 2) °С, відносна вологість – від (98 ± 2) до (75 ± 2) %. Отримані акти впровадження давачів та відповідної методики.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л. І., Поляков С. Г., **Осадчук С. О.**, Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2011. № 5. С.593–598. (Здобувачем розроблена програма досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті. Видання входить до наукометричної бази **Scopus**).

2. Дослідження атмосферної корозії вуглецевої сталі за умов утворення адсорбційних та фазових плівок вологи / Ниркова Л. І., **Осадчук С. О.**, Рибakov А. О., Мельничук С. Л., Гапула Н. О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. № 5. С. 117–123. (Здобувачеві належить ідея дослідження, виконана частина експериментальних досліджень та узагальнення результатів, написання статті у співпраці з науковим керівником к.х.н. Л.І. Нирковою. Видання входить до наукометричної бази **Scopus**).

3. **Осадчук С. А.**, Ниркова Л. И., Фатеев Ю. Ф. Особенности катодных и анодных реакций на углеродистой стали в зависимости от глубины погружения в нейтральный раствор. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 5 (138). С. 87–96. DOI:10.30857/1813-6796.2019.5.10. (Здобувачем виконані дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою та к.х.н., Фатєєвим Ю.Ф. Видання входить до наукометричної бази **Google Scholar**).

4. **Осадчук С. О.**, Ниркова Л. І., Букет О. І. Вплив числа електродних пар на похибку електрохімічного давача поляризаційного опору для вимірювання

швидкості атмосферної корозії. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну : серія «Технічні науки»*. 2019. № 6 (140). С. 112–124. DOI: 10.30857/1813-6796.2019.6.11. (Здобувачем виконані аналітичні дослідження, написана стаття у співпраці з науковим керівником, к.х.н., Л.І. Нирковою та к.т.н., О.І. Букетом. Видання входить до наукометричної бази **Google Scholar**).

5. Разработка датчика для определения скорости коррозии сварных металлоконструкций в атмосферных условиях / **Осадчук С. А.**, Ниркова Л. И., Поляков С. Г., Мельничук С. Л., Гапула Н. А. Автоматическая сварка. 2011, №7. С. 50–53. (Здобувачем разом із співробітниками проведено експериментальні дослідження, оброблення та узагальнення результатів, а також написання статті).

6. Пат. № 62693 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/46. Давач для вимірювання швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій / Поляков С. Г., Ниркова Л. І., **Осадчук С. О.**, Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u2011 01569 ; заявл. 11.02.2011 ; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17. (Здобувачем розвинута ідея д.т.н. С.Г. Полякова створення давача, самостійно розроблена технологія виготовлення давача, участь у виготовленні давача, написанні та оформленні патенту на корисну модель).

7. Пат. № 70510 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 23/00. Давач для вимірювання швидкості корозії в тонких плівках / Ниркова Л. І., **Осадчук С. О.**, Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u2011 15328 ; заявл. 26.12.2011 ; опубл. 11.06.2012, Бюл. № 11. (Здобувачеві належить ідея створення, розроблення технології виготовлення, участь у виготовленні давача, написання та оформлення патенту на корисну модель у співпраці з науковим керівником, к.х.н. Л.І. Нирковою).

8. Пат. № 84374 Україна, МПК⁸ G 01 N 17/00, G 01 N 17/04. Спосіб оцінювання корозійного стану металевої конструкції під захисним покривом / Ниркова Л. І., Рибаків А. О., **Осадчук С. О.**, Мельничук С. Л., Гапула Н. О., Яковенко Г. М.; заявник та патентовласник ІЕЗ ім. Є. О. Патона. № u 2012 14946 ; заявл. 26.12.2012 ; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20. (Здобувачеві належить ідея способу оцінювання, написання та оформлення патенту на корисну модель).

9. **Осадчук С.**, Ниркова Л., Мельничук С. Влияние количества электродных пар на чувствительность электрохимических датчиков скорости атмосферной коррозии. *Promising Materials and Processes in Technical Electrochemistry: Monograph* / Barsukov V. Z., Borysenko Yu. V., Buket O. I., Khomenko V. G.; editor-in-chief Barsukov V. Z. Kyiv : KNUTD, 2016. С. 166–170. (Здобувачем разом із співавторами висунуті критерії щодо розроблення електрохімічного давача швидкості атмосферної корозії).

10. Методичний підхід до визначення швидкості атмосферної корозії металевих конструкцій методом поляризаційного опору / Ниркова Л., **Осадчук С.**, Мельничук С., Гапула Н., Тупчієнко О. *Фізико-хімічна механіка матеріалів : XI Міжнародна конференція-виставка «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів «Корозія–2012»*. Львів (4-6 червня 2012 р.). Спецвипуск № 9. 2012. С. 334–339. (Здобувачем запропоновано методичний підхід до досліджень, виконана частина експериментальних досліджень і обробка результатів, а також участь у написанні статті).

11. **Осадчук С.**, Ниркова Л., Рибаків А. Методичні аспекти моніторингу захисту металлоконструкцій від атмосферної корозії в замкнутих об'ємах. *Фізико-*

хімічна механіка матеріалів : XII Міжнародна конференція-виставка «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів «Корозія–2014». Львів (11-13 червня 2014 р.). Спецвипуск № 10. 2014. С. 500–504. (Здобувачем разом із співавторами запропонована методика моніторингу, написана стаття).

12. **Осадчук С. А.**, Ныркова Л. И., Рыбаков А. А. Методика мониторинга и прогнозирования защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии. *Фундаментальные и прикладные проблемы науки*. Материалы VIII Международного симпозиума. Москва, 2013. Т.4. С. 3–11. (Здобувачеві разом з науковим керівником Л.І. Нирковою належить створення концепції методики моніторингу, виконана частина експериментальних досліджень та часткова обробка результатів, узагальнення результатів, написання статті).

АНОТАЦІЯ

Осадчук С.О. Електрохімічний давач поляризаційного опору для оцінювання корозивності атмосферного середовища. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії. – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона Національної академії наук України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, 2020.

Дисертація присвячена розробленню електрохімічного коповерхневого чотирипарного давача поляризаційного опору для оцінювання зміни корозивності атмосферного повітряного середовища відносно металлоконструкцій в замкнутах об'ємах та наявності градієнта температур між металлоконструкцією та оточуючим повітрям. Це дозволило адаптувати метод поляризаційного опору при зміні відносної вологості повітря від 100 до 75 % (наближеної до критичної) та температур від 24 до 70 °С в умовах утворення тонких плівок вологи товщиною від 0,6 до 45 мкм. Швидкість корозії, визначена методом поляризаційного опору, в цих умовах змінюється від 0,44 до $2,08 \cdot 10^{-5}$ мм/рік. Нижня границя вимірювань давачем швидкості корозії 10^{-5} мм/рік.

Запропоновано методичний підхід до розроблення давачів. Теоретично обґрунтовано конструкцію електрохімічної комірки та вибір оптимальних критичних параметрів електродів та кількості електродних пар давача; можливість застосування константи методу поляризаційного опору, визначену для об'єму електроліту, для умов тонкоплівкової корозії; окреслено похибки вимірювання багатоелектродних давачів.

Розроблено та впроваджено методику моніторингу захисту металлоконструкцій від атмосферної корозії на об'єктах тривалої експлуатації, яка ґрунтується на визначенні миттєвої швидкості корозії за допомогою давача нової конструкції.

Ключові слова: атмосферна корозія, електрохімічний коповерхневий давач, замкнутий об'єм, метод поляризаційного опору, моніторинг захисту від атмосферної корозії, швидкість корозії.

ABSTRACT

Osadchuk S.O. Electrochemical polarization resistance sensor for evaluation of corrosivity of atmospheric environment. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Sciences degree on specialty 05.17.14 – Chemical resistance of materials and corrosion protection. – E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2020.

Electrochemical cosurface sensors (one-pair and four-pair) were designed to evaluate changes in the corrosivity of atmospheric air environment with respect to metal structures during monitoring the effectiveness of atmospheric corrosion protection. The lower limit of corrosion rate measurement using the sensor is 10^{-5} mm/year ($2 \cdot 10^{-10}$ A/cm²). The sensor is adapted for determination of the corrosion rate in the humidity conditions and at the presence of a temperature gradient between the metal structure and the atmospheric air during a daily cycle. This allowed expanding the area of applying the polarization resistance method under the conditions of atmospheric corrosion protection. The sensor was verified at the SE "Ukrmetrteststandart" and the performance test protocol was received.

Based on the theoretical background of the polarization resistance method and taking into account the results of investigations of the features of the course of corrosion processes at the humidity close to critical, a methodological approach was proposed as-applied to designing the electrochemical cosurface polarization resistance sensors, sensitive under the conditions of forming phase and adsorption films. The improvement in sensitivity was achieved by reducing their temperature delay (by locating a sensing element on a thermally conductive basis) and specifying the critical parameters and the number of electrode pairs.

The reduction in thickness of the electrodes and width of the electrical insulation layer, the arrangement of electrodes on the plate of anodized aluminium (to minimize the temperature delay of the sensor) improved the sensitivity of the single-pair sensor in the conditions of forming solid phase films at the air humidity of about 100%. The decrease in thickness and width of the electrodes and increase in the number of electrode pairs, the arrangement of electrodes on the base of the anodized aluminium contributed to the improvement of sensitivity of the four-pair sensor in the conditions of forming phase and adsorption moisture films (air humidity is close to critical – 75%).

A satisfactory correlation of the results was demonstrated in measuring the corrosion rate applying the methods of massometry and polarization resistance at the humidity of 100%. It was determined that as a criterion of sensitivity of the sensors during a reduction in relative humidity to the values close to the critical, the correlation between the width of the electrodes to the width of the insulating layer is used: when the number of electrode pairs of the sensor is increased from 1 to 2, the correlation grows by 1.75 times, and when it is increased from 2 to 4, it grows by 1.3 times. The further increase in the number of electrode pairs of the sensor will not significantly improve its sensitivity.

It is shown that the optimum number of electrode pairs of the sensor should be four. The further increase in the number of electrode pairs is not rational, because it will reduce the surface area of a sufficiently dense contact of the sensing element with the base and

will increase the measurement error. The sensor with four electrode pairs will provide determination of corrosion rate in thin films with a measurement error of not more than 20%.

Arrangement of electrodes' pair on the plate of anodized aluminium allow to minimize the temperature delay of the sensor when it placed in corrosion-dangerous places on the structure. Increasing the number of electrode pairs up to four provides the sensors' sensitivity not only in the phase but also in the adsorbed films of moisture due to decreasing in the total resistance of the electrochemical cell. The optimal number of electrode pairs of the sensor should be four. Further increasing in the number of electrode pairs is impractical, as it will promote to reduce the part of enough dense surface contact of sensitive element with the plate and will increase measurement error. Sensor with four electrode pairs will provide an evaluation of corrosion rate in thin films with a measuring error not more than 20 %.

It was established that Tafel slopes (b_a), defined in the conditions of diffusion control in the volume of neutral solution are equal from 0,050 to 0,054 V, in thin films – from 0,048 to 0,049 V. It had little influence on the value of the constant of polarization resistance method (from 0,021 to 0,023 V) and allows its application as for the volume of the electrolyte, and for thin-film corrosion conditions.

Peculiarities of corrosion processes with diffusion control in the temperature range from 24 to 70 °C while the relative humidity from 100% to 75% was investigated. It is shown that the thickness of moisture film decreases from 45 to 0.6 μm ; the film thickness is the maximum at temperatures near 50 °C. Moisture condensation on the surface in conditions of reduced humidity (75%) occurs at a temperature of 50 °C and above, where a temperature gradient between the surface sensor and the air is available. The corrosion rate, determined by the method of polarization resistance under these conditions varies from 0.44 to $2.08 \cdot 10^{-5}$ mm/year, the corrosion currents – in the range of $4.5 \cdot 10^{-4}$ to 10^{-9} A.

To study the prospects for possible expanding the area of applying the sensor, a method was proposed, which consisted in evaluating the corrosion condition of areas of a metal structure under a protective non-conductive coating by measuring instantaneous corrosion rate of metal without coating removal.

The procedure of monitoring the protection of metal structures against atmospheric corrosion at facilities of long-term operation in confined spaces, which is based on determination of instantaneous corrosion rate on the most corrosion-dangerous areas of a metal structure by means of the designed electrochemical sensors, was developed and introduced in the production conditions.

Keywords: atmospheric corrosion, electrochemical cosurface sensor closed volume, polarization resistance method, monitoring of atmospheric corrosion protection, corrosion rate.

Підписано до друку 10.12.2020 р. Формат 60х84/16.

Пап. оф. № 1. Офс. друк.

Ум. друк арк.0,9. Фарбо-відб. 0,9.

Тираж 100 прим. Замовлення № 368.

ПОД ІЕЗ ім. Є.О. Патона. 03150, м. Київ-150, МСП, вул. Антоновича, 69.